

TPOT 로 부터 단분산 TiO_2 분말 합성

안영필 · 최석홍
한양대학교 무기재료공학과
(1988년 10월 26일 접수)

Preparation of Monodispersed Titania from TPOT

Young - Pil Ahn and Suk - Hong Choi

Dept. of Inorganic Materials Eng. Han Yang Univ

(Received October 26, 1988)

요 약

TPOT 의 가수분해로 단분산 미립자의 TiO_2 를 합성하기 위하여 용매로 사용하는 Alcohol, 숙성온도를 변화시켜 실험하였다.

이 결과로 부터 용매로서는 EtOH 로 변화시켰을때 $0.7 \mu m$ 크기의 구형단분산 TiO_2 Gel Powder 를 얻었으며 iso-PrOH 를 사용할때 보다 침전생성시간이 단축되었다.

ABSTRACT

Titania powders were obtained from the various hydrolysis condition the variation of Alkoxide, water/Alcohol, Reaction, Temp., reaction time and solvent system were investigated.

In this result, spherical monodispersed titania gel powders($\approx 0.7 \mu m$) were obtained using EtOH(as solvent), and this method had rapid reaction time compare with iso-PrOH(as solvent)

1. 서 론

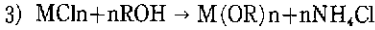
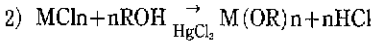
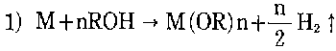
기능성 Ceramics 제조시 원료의 순도, 입경, 입도분포 등이 최종 제품에 미치는 영향은 매우 크며 특정한 성질을 갖는 재료를 개발하기 위해서는 기능에 맞는 원료분말을 합성하는 것이 필수적이다.^{1~4)} 원료분말을 합성하는 방법에는 분쇄와 같은 물리적인 방법으로 입자 size 를 작게하는 Break down 법과 고상법, 액상법, 기상법등으로 핵을 생성시키고 입자성장의 과정을 거쳐 분말을 얻으며 각 과정을 제어함으로 원하는 분말을 얻는 Building up 법

이 있는데 미세한 분말을 얻기 위하여 화학적 방법인 Building up 법을 많이 사용하고 있다.

Alkoxide 를 가수분해하는 Sol-Gel process 를 이용한 분말 합성법은 액상법에 의한 분말 합성법으로 Building up 법에 속한다. Sol-Gel process 는 Gel 을 건조, 하소하여 분말을 합성하는 방법과^{5~7)} pH 나 온도를 변화시키거나 유기첨가제를 혼합하여 용액의 점도를 변화시킨 후 건조시켜 Bulk Glass, Glass fiber, Coating 재등을 제조하는 방법이 있으며 Alkoxide 를 이용한 분말합성법은 다음과 같다.

a) Alkoxide 제조^{12~13)}

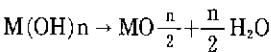
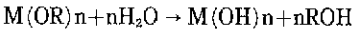
금속 또는 금속의 염화물등과 Alcohol 을 반응시켜 제조하며 이때 NH₃, HgCl₂ 등의 촉매를 사용하기도 한다. 그 예를 일반적으로 나타내면



로 되며 이들의 순도를 높이기 위하여 석유화학적 방법인 증류를 이용하여 순도를 높일 수 있다. 이러한 방법으로 얻어진 Alkoxide 를 가수분해하면 고순도의 분말을 얻을 수 있다.

b) 분말제조

Alkoxide 를 가수분해하고 가열하면 분말을 얻을 수 있으며 식으로 나타내면



로 된다.

이러한 Sol-Gel process 를 이용하여 Kato,⁵⁾ Bowen 등은 출발물질로 TEOT, TPOT 를 사용하여 단분산 TiO₂ 분말을 제조하였다. 그러나 TPOT 의 가수분해시 생성되는 분말은 응집이 되며 multinuclear 를 갖는 것으로 보고 되었다.

본 실험에서는 TPOT 농도, 물량, 반응온도, 용매 Alcohol 의 변화가 가수분해 반응성에 미치는 영향 및 합성분말의 특성을 검토하였다.

2. 실험

실험에 사용한 시약은 TPOT (Tetra Propyl Ortho Titanate, Ti(OC₂H₅)₄, Merk Co.), EtOH (Ethanol; C₂H₅OH, Merk Co.), iso-PrOH (iso-Propanol; iso-C₃H₇OH, Merk Co.)로 특급 무수물을 사용하였고 가수분해에 사용한 증류수는 2차 증류하며 이온교환 수지를 통과시킨 것을 사용하였으며 N₂ gas 분위기 중에서 가수분해를 행하였다.

TPOT 농도 및 물량변화에 따른 가수분해 반응성 실험은 TPOT 를 iso-PrOH 에 용해하여 0.1, 0.2, 0.3 M TPOT 용액 250 ml 를 제조하고 재증류수는 TPOT 농도에 대하여 각각 1, 2, 3, 4 배물이 되도록 iso-PrOH 에 희

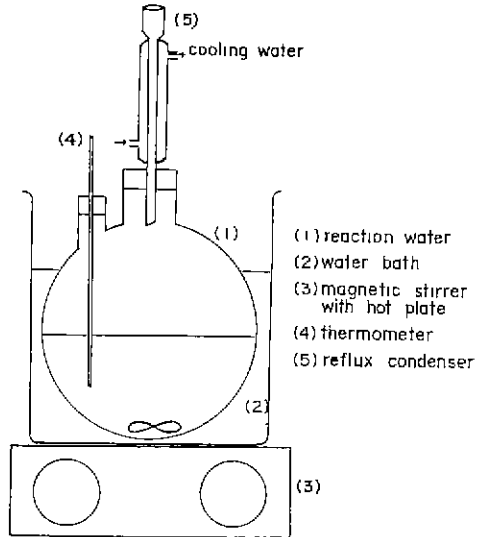


Fig.1. Schematic diagram of reaction equipment.

석하여 250 ml 를 제조하였고 반응을 균일하게 하기 위하여 Fig.1 의 장치를 이용하여 70°C 1 시간 증류한 후 Magnetic stirrer 로 TPOT 용액을 일정한 속도로 교반하여 재증류수 용액을 가하여 가수분해 시켜 Titania gel powder 를 얻었다.

숙성시간에 따른 생성입자의 형상을 관찰하기 위하여 iso-PrOH 를 용매로하여 0.1 M TPOT, 재증류수 용액 농도는 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 M 로 하여 가수분해 시킨 후 50°C 에서 각각 5 hr, 7 hr, 48 hr 로 숙성하였다.

용매 alcohol 이 가수분해에 미치는 영향을 실험하기 위하여 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 M 용해하여 0.1 M TPOT, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 M 재증류수 용액을 제조하고 Fig.2 와 같이 가수분해하여 gel powder 를 얻었다.

온도변화에 따른 alkoxide 가수분해 특성을 조사하기 위하여 0.1 M TEOT/EtOH, 0.1 M TPOT/iso-PrOH, 0.1 M TPOT/EtOH 와 재증류수를 EtOH, iso-PrOH 에 용해하여 0.3 M H₂O 용액으로 하여 각각 30°C, 50°C, 70°C 에서 반응시켜 분말을 얻었다.

만들어진 Titania gel powder 는 시차열중량분석장치 (TG-DTA) 로 상온에서 900°C 까지 10°C/min 의 승온속도로 검토하였으며 입자형성 및 크기는 SEM 으로 관찰하였고 N₂ gas 흡착에 의한 비표면적 측정을 하였다. 승온시 광물상 변화는 고온 X 선회절분석장치를 사용하였고 조건은 CuKα, Target 35 Kv, 25 mA 로하고 Sample

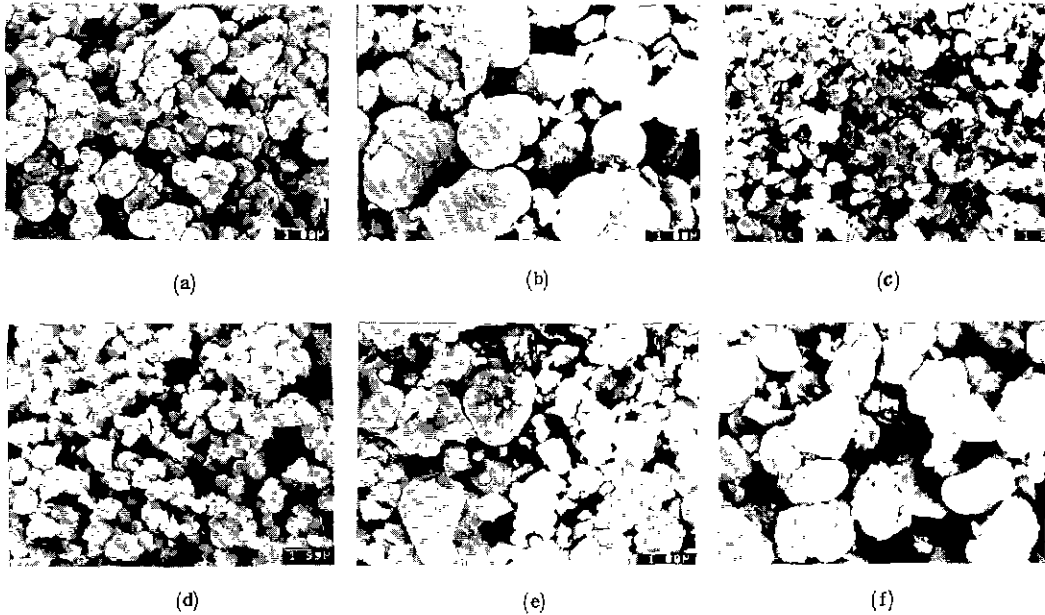


Fig. 2. The SEM Photographs of Titania Gel Powder Versus Concentration of TPOT and H₂O

- a) 0.1 M TPOT+0.3 M H₂O/iso-PrOH
- b) 0.1 M TPOT+0.4 M H₂O/iso-PrOH
- c) 0.2 M TPOT+0.2 M H₂O/iso-PrOH
- d) 0.2 M TPOT+0.6 M H₂O/iso-PrOH
- e) 0.3 M TPOT+0.9 M H₂O/iso-PrOH
- f) 0.3 M TPOT+0.3 M H₂O/iso-PrOH

cup은 Pt를 사용하였으며 측정온도에 도달한 후 10분 유지하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 TOPT 농도 및 물량이 가수분해에 미치는 영향
TPOT 농도와 물량변화에 따라 침전이 생성되기 시작하는 시간은 Tab.1과 같으며 TPOT 농도, 물량이 증가

함에 따라 침전생성 속도는 빨라지며 0.3 M TPOT에서 물량이 증가하면 침전생성시간은 5hr에서 10~15초로 급격히 빨라지며 0.1 M TPOT에서는 침전생성이 현저히 늦어지고 물량이 2 배이하에서는 침전 생성이 없었다. 이는 TPOT가 가수분해할때 생성되는 iso-PrOH와 용매인 iso-PrOH 때문에 정반응이 억제된것으로 판단하며 0.1 M TPOT, 0.2 M 이하의 H₂O 용액에서는 반응의 절대량이 부족하고 iso-PrOH의 정반응 억제가 동시에 작용함으로 반응이 지연되는 것으로 생각된다.

3. 2 숙성시간에 따른 가수분해

상온에서 침전생성이 어려운 0.1 M TPOT/iso-PrOH 용액과 증류수의 iso-PrOH 용액을 가하여 가수분해한 후, 50°C에서 가열하여 숙성시켰을 때의 침전생성여부는 Tab.2와 같다. 물량이 0.3 M 이하일때 5hr에서는 침전생성이 일어나지 않으며 0.1 M 물량에서는 7hr에서도 침전생성이 일어나지 않고 48hr에 침전이 생성되었다.

3. 3 용매 Alcohol이 TPOT 가수분해에 미치는 영향
iso-PrOH를 용매로 사용하고 물량을 3배, 4배로 할 때 침전은 24시간이후에 생성되었으며 물량이 1배, 2배

Table 1. The Reaction Times of the Precipitation Starting in TPOT Hydrolysis at the Various Conc. of TPOT and Amount of H₂O

amount of H ₂ O	Conc of TPOT		
	0.1 M	0.2 M	0.3 M
1 X	×	24 hr	5 hr
2 X	×	5 hr	2 hr
3 X	60 hr	45 min	2~3 min
4 X	26 hr	8 min	10~15 sec

일때는 침전이 생성되지 않았지만 iso-PrOH 를 사용하였을 때보다 EtOH 를 사용하였을 경우 반응이 빨리 일어났다. 용매를 EtOH 로 하였을 때 가수분해 속도가 빨라지는 것은 TPOT 가수분해시 $Ti(OC_3H_7)_4 + 4 H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4 C_3H_7OH$ 의 반응으로 되며 이 반응에서 iso-PrOH 가 생성되며 용매에 iso-PrOH 를 사용하면 반응속도가 늦어지나 EtOH 를 사용하여 역반응이 일어나는 확률이 적어지는 Le-Chatelier-Braun's Law 가 적용되어 반응이 방해받지 않고 일어나므로 빨라지는 것으로 생각된다.

가수분해에 대한 Steric effect 는 alkoxide Group 이 tertiary 일때가 Secondary 일때보다 크며 Secondary 는 Primary, Secondary 기보다 크다. 즉 즉 탄소가지수가 많아지거나 탄소수가 증가할수록 커지며 Steric effect 가 커지면 반응은 지연된다. 따라서 iso-PrOH 보다 EtOH 를 용매로 사용할 때 반응이 빨라져 침전생성이 빨라지는 것으로 생각된다.

3. 4 반응온도가 가수분해에 미치는 영향

Kato 는 TEOT/EtOH 가수분해에 관한 연구에서 온도를 변화시켜 반응속도를 조절하므로써 구형분말을 제조하

는 실험을 행하여 50°C 에서만 구형분말을 얻을 수 있다고 보고하였다.

일반적으로 반응온도가 증가하면 반응속도는 빨라지는 것으로 알려져 있으나 alkoxide 가수분해에서는 반응온도를 증가시키면 용매에 용해될 수 있는 alkoxide 는 많아지나 alkoxide 농도가 일정하므로 용액의 불포화도가 높아져 반응속도가 Tab.3 과 같이 늦어진다.

TEOT 의 가수분해에서는 반응온도가 30, 50, 70°C 로 높아지면 침전생성시간은 30, 45, 50 분으로 늦어지며 TPOT/EtOH 에서도 35, 55, 60 분으로 늦어지며 TPOT/iso-PrOH 에서는 60, 67, 100 시간으로 침전생성이 늦어짐을 확인할 수 있었으며 이때 50°C 반응에서의

Table 2. The Possibility of the Precipitation in 0.1 M TPOT Hydrolysis Reaction at Various Reaction Time.

reaction Time Conc. of H ₂ O	5 hr	7 hr	48 hr
0.1 M	×	×	○
0.2 M	×	○	○
0.3 M	×	○	○
0.4 M	○	○	○

* ×: do not precipitation ○: precipitation

Table 3. The Reaction Time According to the Reaction Temperature.

reaction time Solution	30 °C	50 °C	70 °C
TEOT/EtOH	30 min	45 min	50 min
TPOT/EtOH	35 min	55 min	60 min
TPOT/iso-PrOH	65 min	67 hr	100 hr

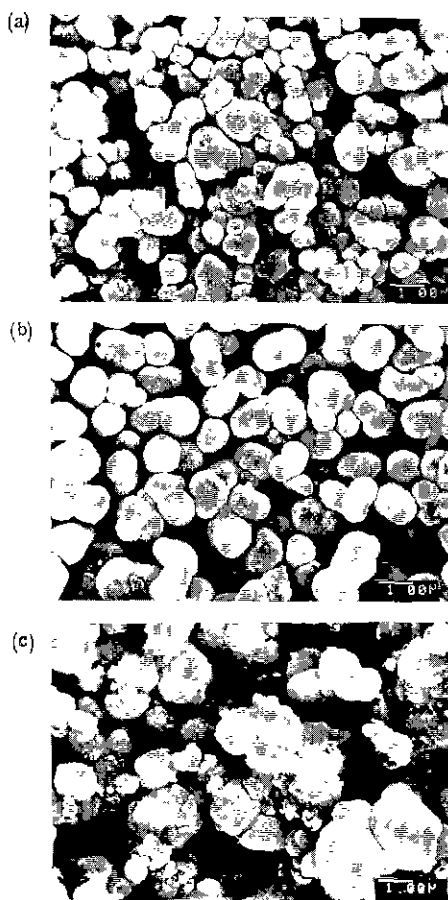


Fig.3. The SEM photo. of Titania Gel Powder from 0.1 M TPOT+0.3 M H₂O/iso-PrOH hydrolysis at Various Reaction Time (a) 5 hrs, b) 7 hrs, c) 48 hrs).

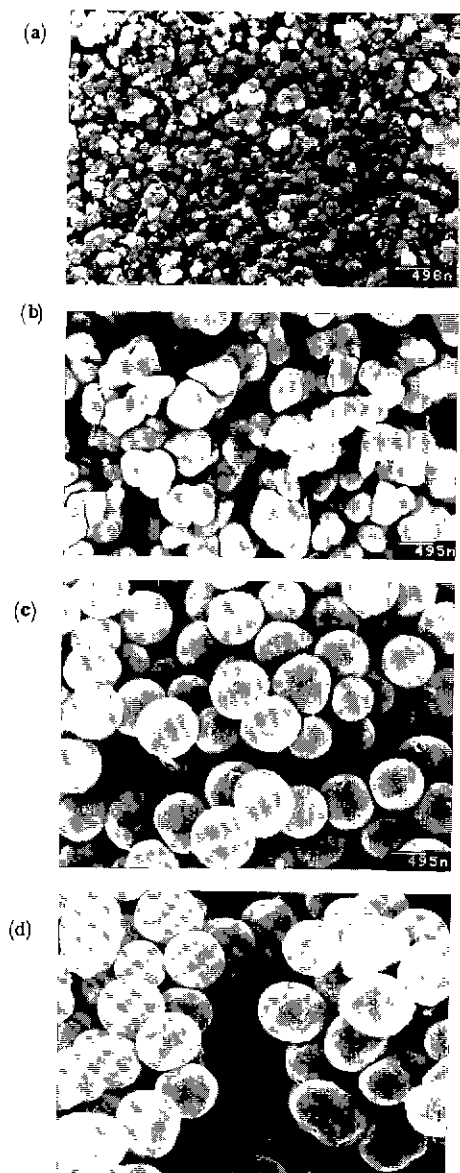


Fig.4. The SEM Photographs of Titania gel Powder TPOT hydrolysis.

- a) 0.1 M TPOT+0.1 M H₂O/EtOH
- b) 0.1 M TPOT+0.2 M H₂O/EtOH
- c) 0.1 M TPOT+0.3 M H₂O/EtOH
- d) 0.1 M TPOT+0.4 M H₂O/EtOH

침전생성시간과 상온에서 가수분해후 50°C속성시 침전생성시간이 60시간정도의 차가 있는데 의 원인은 속성시컬

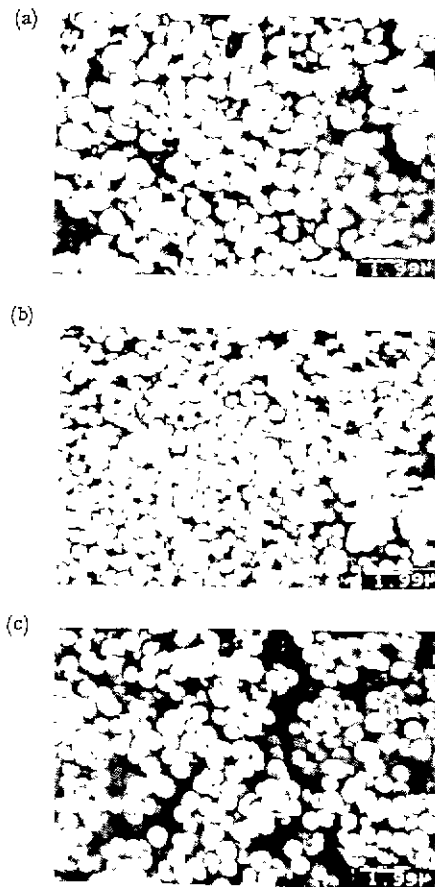


Fig.5. The SEM photographs of Titania powder at various reaction temperature. (0.1 M TEOT+0.3 M H₂O/EtOH)
a) 30°C, b) 50°C, c) 70°C

때 TPOT 가 1 차가수분해를 일으켜 핵생성시 일어난후 열을 가하므로서 생성된 핵들이 입자성장을 촉진시켜므로서 침전생성이 빨라지나 반응온도를 50°C로 유지하였을 때는 반응용액의 불포화도가 커지므로 침전생성이 늦어지는 것으로 생각된다.

반응온도가 같을때는 용액별 침전생성속도는 TEOT/EtOH > TPOT/EtOH > TPOT/iso-ProH 의 순서로 반응이 일어나며 TBOT/n-BuOH 의 반응은 일어나기가 어려우며 이와 같은 결과에서 Alkoxide 종류 및 용매 alcohol 이 Alkyl group 에 따라 반응속도의 차가 있는 것으로 생각되어진다.

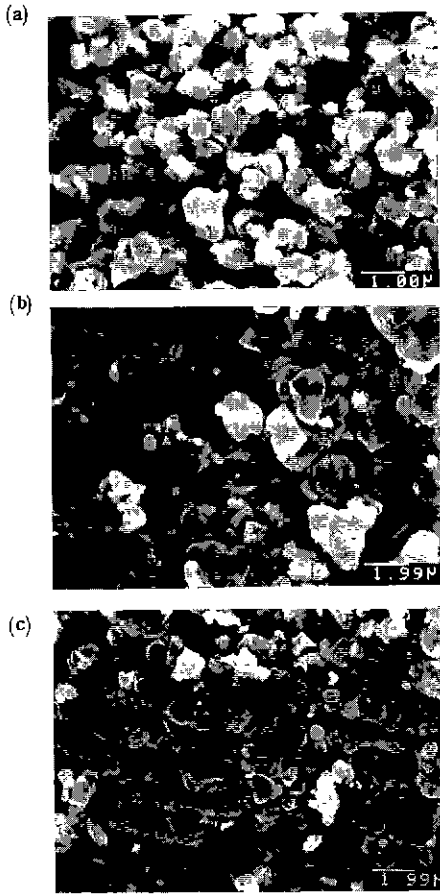


Fig.6a. The SEM photographs of Titania powder at Various reaction Temperature (0.1 M TPOT+0.3 M H₂O/iso-PrOH)
a) 30°C, b) 50°C, c) 70°C

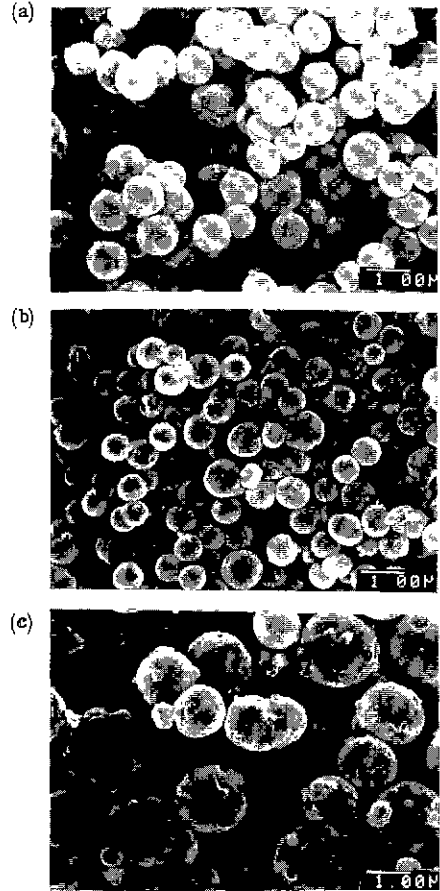


Fig.6b. The SEM photographs of Titania Powder Various reaction temperature (0.1 M TPOT+0.3 M H₂O/EtOH)
a) 30°C, b) 50°C, c) 70°C

3. 5 합성분말의 특성

3.1의 TPOT 농도 및 몰량변화시 생성된 분말의 입자형상은 Fig.2 과 같으며 0.1 M TPOT 에서는 0.5 μm 정도의 입자로 응집이 심하였으며 0.2, 0.3 M 에서는 입자 크기에는 차가 있으나 응집현상은 심하였다.

3.2의 숙성시간별 생성입자 형상은 Fig.3 와 같으며 1 μm 이내의 구형분말을 얻을 수 있었으나 2~3 개의 2차 입자들이 응집된 형상을 이루고 있으나 숙성시간이 길어짐에 따라 입자의 응집현상은 더욱 증가하였다.

3.3의 용매 alcohol의 변화실험시 EtOH를 용매로 사용 경우 입자형상은 Fig.4와 같으며 몰량을 1배 2배로

하였을 때는 polycondensation 이 일어나며 몰량을 1배로 하였을 때 입자 size는 수십 nm 정도로 응집이 되며 2배로 하던 입자 size는 200 nm 정도이고 4~5 개의 2차 입자들의 응집체를 나타낸다. 몰량을 3배로 했을 때는 구형이며 1 μm 이하의 단분산 입자를 얻을 수 있었다.

3.4의 반응온도 변화실험시 TEOT의 경우 50°C일때 입자크기가 0.7 μm로 작게 되며(Fig.5), iso-PrOH를 용매로 사용한 TPOT의 경우(Fig.6 a)온도를 증가시켜도 구형은 되지 않았으며 응집현상은 심하게 나타났다. EtOH를 용매로 사용한 경우(Fig.6 b) 온도를 증가시켜도 입자형상은 구형을 갖고 있으며 70°C에서는 입자크기

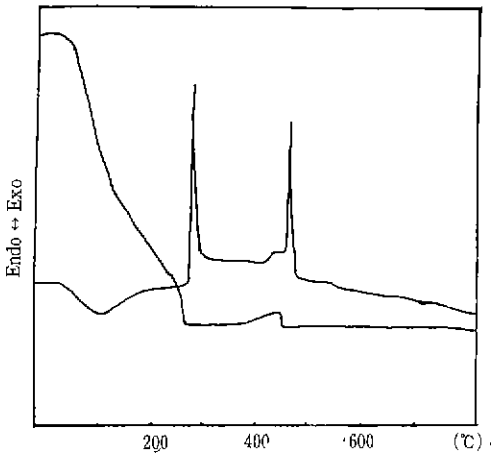
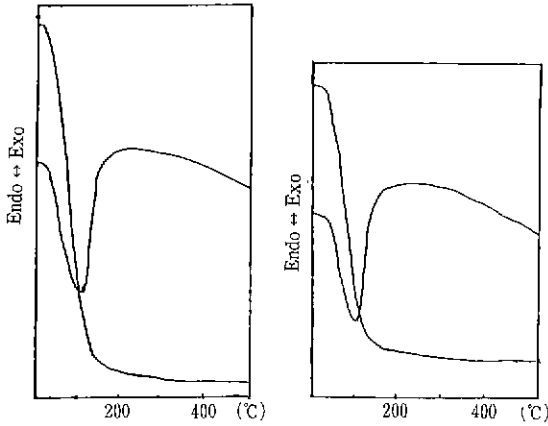


Fig.7. DT-TGA Curves of Titania gel Powders.
 a) 0.1M TPOT+0.2M H₂O/iso-PrOH
 b) 0.1M TPOT+0.3M H₂O/iso-PrOH
 c) 0.1M TPOT+0.3M H₂O/EtOH

는 3 μm 까지 성장하였으며 50°C이하온도에서는 1 μm 이하의 구형 분말을 얻을 수 있었다.

분말의 XRD 측정결과 모두 비정질로 확인되었으며 DT-TGA 측정결과는 Fig.7와 같다.

iso-PrOH를 용매로하고 물량을 3배로 하였을 때는 150°C까지 흡열반응 peak가 나타나며 급격한 감량을 일으키는데 이는 Gel water의 탈수에 기인된 것으로 생각되었다. EtOH를 용매로하고 물량을 3배로 하였을 때는 225°C까지 gel water의 탈수에 의한 흡열 peak는 전자는 Alkoxy Group의 연소, 후자는 Titania 결정화에 기인된

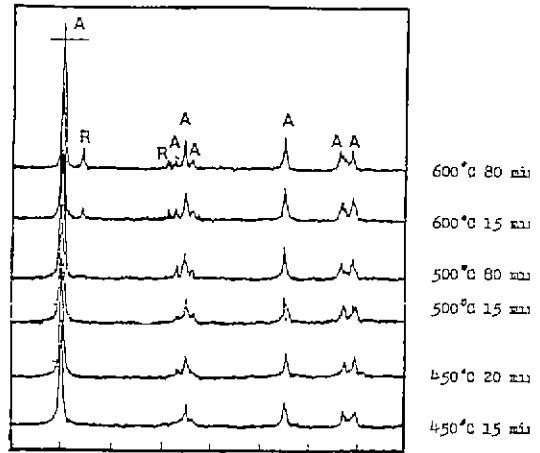


Fig.8 In situ XRD patterns of TiO₂ gel powder with high temp. XRD in 0.1M TPOT/EtOH

peak로 생각된다.

EtOH를 용매로 사용하고 물량을 3배로한 분말의 비표면적 측정결과 30 m²/g 정도로 SEM 관찰사진에서 구한 입경(D_{SEM})은 0.7 μm 이고 비표면적 측정결과에서 계산된 입경(D_{BET})은 0.5 μm로 비슷하나 iso-PrOH를 용매로 사용한 경우 D_{SEM}은 1~2 μm, 비표면적 값은 180 m²/g에서 계산한 D_{BET}는 0.07 μm로 SEM 관찰결과보다 매우 작은 값을 나타내는데 이는 비표면적 측정시 1차입자사이까지 N₂ gas가 흡착되어 비표면적 크게 측정된 것으로 생각된다.

EtOH를 용매로 하고 물량을 3배로하여 0.1M TPOT의 반응으로 생성된 구형단분산 분말의 고온 XRD 측정결과를 Fig.8에 보였다.

이때의 승온은 10°C/min로 하고 측정온도에서 15분 유지후 측정하였다. 200°C부터 Anatase Peak가 나타나며 585°C부터 Rutile Peak가 나타나며 1hr까지 온도를 유지시켜도 더 이상의 결정전이가 일어나지 않았으며 온도를 높일수록 Rutile Peak가 커지는 것을 확인할 수 있었으며 600°C에서 유지시간을 길게할 수록 Rutile Peak는 커지며 Anatase Peak는 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

1. TPOT의 가수분해속도는 물량, Alkoxide 농도가

작을수록 늦어지는데 이는 반응생성물인 iso-PrOH의 용매인 iso-PrOH의 영향으로 정반응이 억제되는 것으로 생각되며 이때 생성된 분말을 polycondensation 이 일어나 구형분말을 얻을 수 없었다.

2. 반응온도를 증가시키면 TEOT/EtOH, TPOT/iso-PrOH, TPOT/EtOH 용액 모두 반응속도는 늦어진다. 이는 Alkoxide 용액의 과포화도가 온도증가에 따라 증가하기 때문으로 판단된다.

3. 0.1 M TPOT/EtOH 와 0.3 M H₂O/EtOH 로 가수분해시 0.7 μm 정도의 구형 단분산 분말을 얻었으며 iso-PrOH 를 사용할때보다 반응속도가 빨라지며 고온 XRD 측정결과 585°C로부터 Rutile Peak 가 나타나며 700°C 이후에는 Rutile 상만 존재하였다.

REFERENCES

1. K. S. Mazdhyasni, C. T. Lynch, and J. S. Smith II, "Cubic Phase Stabilization of Translucent Yttria-Zirconia at very Low Temperatures", *J. Am. Cer. Soc.*, **50** (10), 532-537 (1967)
2. K. S. Mazdhyasni, R. T. Dolloff, and J. S. Smith II, "Preparation of High Purity Submicron Barium Titanate Powders", *Ibid*, **52** (10), 523-526 (1969)
3. K. S. Mazdhyasni, and L. M. Brown, "Preparation and Characterization of High Purity HfTiO₄", *Ibid*, **53** (11), 585-589 (1970)
4. K. S. Mazdhyasni, and L. M. Brown, "Characterization of Alkoxv-Derived Yttria-Stabilized Hafnia", *Ibid*, **53** (11), 590-594 (1970)
5. M. Kato, et, al, "Processing of Monodispersed ZrO₂ Powders", *Ceramics, Int.*, **13**, 35-40 (1987)
6. H. K. Bowen, E. A. Barringer and Bruce Fegley, "Synthesis and Characterization of Monosized Doped TiO₂ Powders", *J. Am. Cer. Soc.*, **67** (6), C 113-C 116 (1984)
7. E. A. Barringer and H. K. Bowen, "Formation, Packing, and Sintering of Monodisperse TiO₂ Powders", *Ibid*, **65** (12), C 119-C 201 (1982)
8. David. W. and Johnson, JR., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass", *Am. Cer. Soc. Bull.*, **64** (12), 1597-1602 (1985)
9. B. E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides", *Ibid*, **54** (3), 289-290 (1975)
10. B. E. Yoldas, "A Transparent Porous Alumina", *Ibid*, **54** (3), 286-288 (1975)
11. S. P. Mukherjee and W. H. Lowdermilk "Gel-Derived Single Layer Antireflection Films", *J. Non-Cryst. Sol.*, **48** (1), 177-184 (1982)
12. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and W. Wardlaw, "Structural Chemistry of the Alkoxides. I", *J. Chem. Soc.*, London, 2027-2032 (1952)
13. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and W. Wardlaw, "Hafnium Alkoxides", *Ibid*, 1634-1636 (1953)
14. D. C. Bradley, and W. Wardlaw, "Zirconium Alkoxide", *Ibid*, 280-285 (1951)